



PCT/FR 2004/001673

REÇU 04 OCT. 2004

OMPI PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 JUIN 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 01 / 210502

| | | | |
|---|----------------------|--|------|
| REMISE DES PIÈCES DATE 01 JUILLET 2003 LIEU 75 INPI PARIS F N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0307948 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI -- 1 JUIL. 2003 Vos références pour ce dossier (facultatif) GB2 2003055FR | | <input checked="" type="checkbox"/> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Georges BOURGEOIS SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39 QUAI LUCIEN LEFRANC 93300 AUBERVILLIERS | |
| Confirmation d'un dépôt par télécopie | | <input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie | |
| 2 NATURE DE LA DEMANDE | | Cochez l'une des 4 cases suivantes | |
| Demande de brevet | | <input checked="" type="checkbox"/> | |
| Demande de certificat d'utilité | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande divisionnaire | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande de brevet initiale | | N° | Date |
| ou demande de certificat d'utilité initiale | | N° | Date |
| Transformation d'une demande de brevet européen | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande de brevet initiale | | N° | Date |
| 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE DÉPÔT D'OXYDE DE TITANE PAR SOURCE PLASMA | | | |
| 4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE | | Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | |
| 5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases) | | <input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique | |
| Nom ou dénomination sociale | | SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE | |
| Prénoms | | | |
| Forme juridique | | | |
| N° SIREN | | | |
| Code APE-NAF | | | |
| Domicile ou siège | Rue | 18 AVENUE D'ALSACE | |
| | Code postal et ville | 92 400 COURBEVOIE | |
| | Pays | FRANCE | |
| Nationalité | | FRANCAISE | |
| N° de téléphone (facultatif) | | N° de télécopie (facultatif) | |
| Adresse électronique (facultatif) | | | |
| <input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | | | |

Remplir impérativement la 2^{ème} page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

| | | | |
|---|----------------------|---|-------------------|
| REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI | | Réservé à l'INPI | DB 540 W / 210502 |
| 6 MANDATAIRE (s'il y a lieu) | | BOURGEOIS | |
| Nom | | GEORGES | |
| Prénom | | SAINT-GOBAIN RECHERCHE | |
| Cabinet ou Société | | 422-5/S.006 | |
| N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel | | 39 QUAI LUCIEN LEFRANC | |
| Adresse | Rue | 19 33 13 10 10 AUBERVILLIERS | |
| | Code postal et ville | FRANCE | |
| | Pays | 01 48 39 59 52 | |
| N° de téléphone (facultatif) | | 01 48 34 66 96 | |
| N° de télécopie (facultatif) | | Adresse électronique (facultatif) | |
| 7 INVENTEUR(S) | | Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques | |
| Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes | | <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) | |
| 8 RAPPORT DE RECHERCHE | | Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) | |
| Établissement immédiat ou établissement différé | | <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> | |
| Paiement échelonné de la redevance (en deux versements) | | Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non | |
| 9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES | | Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG | |
| 10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS | | <input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences | |
| Le support électronique de données est joint | | <input type="checkbox"/> | |
| La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe | | <input type="checkbox"/> | |
| Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes | | | |
| 11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Georges BOURGEOIS Pouvoir 422-5/S.006 | | VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI | |

La présente invention est relative à un procédé de dépôt d'un revêtement à base d'oxyde de titane à propriétés photocatalytiques sur un substrat, notamment transparent. Elle vise également le substrat ainsi obtenu.

On connaît des substrats à base verrière, céramique ou vitrocéramique, plus particulièrement en verre, notamment transparents, que l'on munit de revêtements à propriétés photocatalytiques, en vue de fabriquer des vitrages d'applications diverses, comme les vitrages utilitaires, vitrages pour véhicules ou pour bâtiments.

Les propriétés photocatalytiques conférées au substrat en raison du revêtement à base d'oxyde de titane confèrent à ce dernier une fonction d'anti-salissures. Plus particulièrement, le substrat conserve dans le temps des propriétés d'aspect et de surface, qui permettent notamment d'espacer les nettoyages et/ou d'améliorer la visibilité, en parvenant à éliminer au fur et à mesure les salissures se déposant progressivement à la surface du substrat, notamment les salissures d'origine organique comme les traces de doigts ou des produits organiques volatils présents dans l'atmosphère, ou même des salissures du type buée.

On rappellera que ce nettoyage résulte du fait que certains matériaux semi-conducteurs, à base d'oxyde métallique, comme par exemple l'oxyde de titane, sont aptes, sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate (dans le visible et/ou dans l'ultraviolet), à initier des réactions radicalaires provoquant l'oxydation de produits organiques : on parle en général de matériaux « photocatalytiques » ou encore « photo-réactifs ».

Parmi les procédés couramment utilisés pour déposer un tel revêtement on connaît de nombreuses techniques :

- par décomposition de précurseurs d'oxydes métalliques comme par exemple du titane (techniques de pyrolyse : pyrolyse liquide, pyrolyse de poudre, pyrolyse en phase vapeur dite CVD (Chemical Vapor Deposition), techniques associées au sol-gel : trempé ou dipping, cell-coating, ...),
- par une technique sous vide (pulvérisation cathodique réactive ou non).

La première technique de décomposition par pyrolyse, qui est économique, offre des résultats satisfaisants mais souffre d'un manque de flexibilité. En effet, la

décomposition des précurseurs à lieu directement au niveau de la ligne du float, et toute modification quant à la nature du substrat (composition, propriété) sur lequel est déposé le revêtement impose nécessairement une adaptation lente des conditions de chargement en matière première du float. Par ailleurs, on peut
5 noter au titre des inconvénients de cette technique de dépôt, une certaine difficulté quant au contrôle des températures de surface et des températures des moyens d'injection des précurseurs (buse), les hautes températures étant l'un des paramètres les plus fondamentaux à l'obtention d'un revêtement d'oxyde de titane possédant des propriétés photocatalytiques optimales.

10 La seconde technique évoquée précédemment, dite de dépôt sous vide (à l'aide d'une ligne magnétron par exemple), nécessite obligatoirement une phase de traitement thermique du revêtement d'oxyde de titane préalablement déposé sous vide afin de permettre l'obtention d'une phase cristallographique adéquate. Cette chauffe est difficile à mettre en œuvre directement au sein du magnétron qui
15 est sous vide et il convient alors d'effectuer une opération de reprise en dehors de l'enceinte de dépôt. En effet, pour que ce dernier possède des propriétés photocatalytiques, il convient que l'oxyde de titane se présente sous une forme cristallisée anatase, sous forme rutile ou sous forme d'un mélange d'anatase, de rutile, de brookite avec un taux de cristallisation d'au moins 25%, notamment
20 d'environ 30 à 80%, notamment près de la surface, (la propriété étant plutôt une propriété de surface). (On comprend par taux de cristallisation la quantité en poids de TiO_2 cristallisé par rapport à la quantité en poids totale de TiO_2 dans le revêtement).

L'invention a alors pour but la mise au point d'un procédé de dépôt de
25 revêtements photo-catalytiques sur substrat, qui présentent un effet « anti-salissures » marqué vis-à-vis du substrat et que l'on puisse fabriquer de manière industrielle, qui ne possède pas les inconvénients des techniques précédemment mentionnées.

De manière toute à fait surprenante les inventeurs ont découvert qu'il était
30 possible d'utiliser la technique dite du PECVD pour (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) pour déposer un revêtement photocatalytique sur un substrat verrier ou non.

Cette technique particulière est connue pour déposer de l'oxyde de titane pour des applications de guide d'onde (US5295220), ou pour des applications de piégeage de produit de fission (FR2695507).

L'invention a pour donc pour objet un procédé de dépôt sur un substrat d'un
 5 revêtement à base de matériaux semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques, notamment d'oxyde de titane, qui sont aptes, sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate, à initier des réactions radicalaires provoquant l'oxydation de produits organiques de manière à conférer des propriétés photocatalytiques audit revêtement qui se caractérise en ce qu'on dépose le
 10 revêtement à propriété photocatalytique par dépôt chimique en phase gazeuse, notamment à partir d'un mélange de gaz comprenant au moins un précurseur organométallique et/ou un halogénure métallique dudit oxyde métallique, le dépôt étant assisté par une source plasma.

Grâce à ces dispositions et notamment à l'utilisation d'une source de
 15 plasma pour dissocier le précurseur d'oxyde métallique, il est possible d'obtenir un revêtement photocatalytique qui n'impose pas nécessairement de traitement thermique pendant ou ultérieurement au dépôt en vue de l'obtention des propriétés recherchées et qui en outre est d'une grande flexibilité, les conditions de dépôt optimales n'étant plus tributaires de la présence d'une source de chaleur
 20 à proximité (float).

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- on injecte, parallèlement au mélange contenant le précurseur, au moins
 25 un gaz vecteur ou un mélange de gaz vecteurs choisi parmi l'air, l'azote, l'hélium, l'argon.
- On incorpore au mélange de gaz un agent oxydant ou un mélange d'agents oxydants
- On incorpore au mélange de gaz un agent réducteur ou un mélange
 30 d'agents réducteurs
- la phase de réaction et de dépôt s'effectue à pression réduite.
- la phase de réaction et de dépôt s'effectue à pression atmosphérique.
- On dépose préalablement au revêtement à propriété photocatalytique au moins une sous couche permettant d'apporter une autre

fonctionnalité audit revêtement à propriété photocatalytique et/ou de renforcer lesdites propriétés dudit revêtement.

- On incorpore au mélange gazeux comprenant au moins le précurseur organométallique et/ou un halogénure métallique dudit oxyde métallique, au moins un autre type de matériau minéral, notamment sous forme d'un oxyde amorphe ou partiellement cristallisé, par exemple un oxyde de silicium (ou mélange d'oxydes), de titane, d'étain, de zirconium, vanadium, antimoine, zinc, tungstène, cobalt, nickel, d'aluminium, ces oxydes pouvant être mixtes ou dopés.
- On réalise le dépôt du revêtement à propriété photocatalytique sur le substrat au sein même de la décharge de plasma.
- On réalise le dépôt du revêtement à propriété photocatalytique sur le substrat hors de la décharge de plasma.

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci vise également un substrat obtenu selon le procédé précédemment mentionné, ainsi que ses variantes.

Ce substrat à base verrière, céramique ou vitro-céramique, ou plastique muni sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un revêtement à propriété photo-catalytique comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, se caractérise en ce que l'oxyde de titane cristallisé est sous forme anatase, sous forme rutilé, de brookite ou sous forme d'un mélange d'anatase, de rutilé, de brookite.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- l'oxyde de titane cristallisé est sous forme de cristallites de taille moyenne comprise entre 0,5 et 60 nm, de préférence 1 à 50.
- le revêtement comporte également un matériau minéral, notamment sous forme d'un oxyde ou mélange d'oxydes amorphe ou partiellement cristallisé du type oxyde de silicium, oxyde de titane, oxyde d'étain, oxyde de zirconium, oxyde d'aluminium, oxyde de vanadium, d'antimoine, de zinc, de tungstène, de cobalt, de nickel, ces oxydes pouvant être mixtes ou dopés.
- le revêtement comprend des additifs aptes à étendre le phénomène photocatalytique dû à l'oxyde de titane, notamment en augmentant la

bande d'absorption du revêtement et/ou en augmentant le nombre de porteurs de charges par dopage du réseau cristallin de l'oxyde ou par dopage de surface du revêtement et/ou en augmentant rendement et cinétique des réactions photocatalytiques en recouvrant au moins une partie du revêtement par un catalyseur.

- le réseau cristallin de l'oxyde de titane est dopé, notamment par au moins un des éléments métalliques ou non métalliques,
- l'épaisseur du revêtement est compris entre 5 nm et 1 micron, de préférence de 5 à 100 nm
- l'activité photocatalytique du revêtement est d'au moins $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ mesurée à l'aide du test TAS
- la rugosité RMS du revêtement photocatalytique est comprise entre 2 et 20 nm, notamment entre 5 et 20 nm.
- la réflexion lumineuse du revêtement photocatalytique est inférieure à 30 %, de préférence inférieure ou égale à 20 %, avec une couleur neutre.
- l'absorption du revêtement photocatalytique est inférieure à 10 % de préférence inférieure à 5 %
- il est disposé sous le revêtement à propriété photocatalytique au moins une couche mince à fonction anti-statique, thermique, optique, ou faisant barrière à la migration des alcalins provenant du substrat.
- la couche mince à fonction anti-statique, éventuellement à polarisation contrôlée, et/ou thermique et/ou optique est à base de matériau conducteur du type métal ou du type oxyde métallique dopé tel que ITO, $\text{SnO}_2\text{:F}$, $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, ZnO:In , ZnO:F , ZnO:Al , ZnO:Sn ou oxyde métallique sous-stoechiométrique en oxygène comme SnO_{2-x} ou ZnO_{2-x} avec $x < 2$.
- la couche mince à fonction optique est à base d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes dont l'indice de réfraction est intermédiaire entre celui du revêtement et celui du substrat, notamment choisi(s) parmi les oxydes suivants : Al_2O_3 , SnO_2 , In_2O_3 , oxycarbure ou oxynitrure de silicium, ou éventuellement à base d'un mélange d'un matériau à haut indice de réfraction avec un matériau à bas indice de réfraction ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$)

- la couche mince ou multicouche à fonction de barrière aux alcalins est par exemple à base d'oxyde, de nitrure, d'oxynitrure ou d'oxycarbure de silicium, d' Al_2O_3 :F ou SnO_2 :F de nitrure d'aluminium.
- le substrat est transparent, plat ou bombé.
- 5 - le substrat est un substrat verrier.
- le substrat est à un substrat à base de polymère, notamment PMMA, de polycarbonate.

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci vise un vitrage « anti-salissures et/ou anti-buée », monolithique, multiple du type double-vitrage ou
 10 feuilleté incorporant le substrat tel que précédemment décrit en vue de la fabrication « d'un vitrage auto-nettoyant », anti-buée et/ou anti-salissures, du type salissures organiques et/ou minérales, notamment des vitrages pour le bâtiment du type double-vitrage, des vitrages pour véhicules du type pare- brise, lunette
 arrière ou latéraux d'automobile, trains, avions, ou vitrages utilitaires comme des
 15 verres d'aquarium, de vitrines, de serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain, ou des miroirs, écrans de télévision, vitrages à absorption variable commandée électriquement...

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description suivante d'une de ses formes de réalisation, donnée à titre
 20 d'exemple non limitatif.

Selon un mode préféré de réalisation, on se propose de déposer sur un substrat transparent à base verrière, céramique ou vitrocéramique, notamment en
 verre, ou un substrat à base de polymère, muni sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un revêtement à propriété photo- catalytique comportant
 25 par exemple de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé. L'oxyde de titane est cristallisé de préférence « in situ », lors de la formation du revêtement sur le substrat. Selon l'invention, on dispose en outre sous ce revêtement au moins une couche mince faisant barrière à la migration des alcalins provenant du substrat.

30 L'oxyde de titane fait en effet partie des semi- conducteurs qui, sous l'action de la lumière dans le domaine visible ou des ultraviolets, dégradent des produits organiques qui se déposent à leur surface. Choisir l'oxyde de titane pour fabriquer un vitrage à effet « anti-salissures » est donc particulièrement indiqué, et ce d'autant plus que cet oxyde présente une bonne résistance mécanique et

chimique : pour être efficace longtemps, il est évidemment important que le revêtement conserve son intégrité, alors même qu'il se trouve directement exposé à de nombreuses agressions, notamment lors du montage du vitrage sur chantier (bâtiment) ou sur ligne de production (véhicule), ce qui implique des manipulations répétées par des moyens de préhension mécaniques ou pneumatiques, et également une fois le vitrage en place, avec des risques d'abrasion (essuie-glace, chiffon abrasif) et de contact avec des produits chimiques agressifs (polluants atmosphériques du type SO_2 , produit d'entretien, ...).

On a également pu observer, notamment dans le cas d'une cristallisation sous forme anatase, que l'orientation des cristaux de TiO_2 croissant sur le substrat avait une influence sur les performances photo-catalytiques de l'oxyde : il existe une orientation privilégiée (1,1,0) qui favorise nettement la photocatalyse.

La fabrication du revêtement est opérée de manière à ce que l'oxyde de titane cristallisé qu'il contient se trouve sous forme de « cristallites », au moins près de la surface, c'est-à-dire de monocristaux, ayant une taille moyenne comprise entre 0,5 et 100 nm, de préférence 1 à 50 nm. C'est en effet dans cette gamme de dimension que l'oxyde de titane semble avoir un effet photo-catalytique optimal, vraisemblablement parce que les cristallites de cette taille développent une surface active importante.

Le revêtement peut comporter également, outre l'oxyde de titane cristallisé, au moins un autre type de matériau minéral, notamment sous forme d'un oxyde amorphe ou partiellement cristallisé, par exemple un oxyde de silicium (ou mélange d'oxydes), de titane, d'étain, de zirconium ou d'aluminium. Ce matériau minéral peut aussi participer à l'effet photocatalytique de l'oxyde de titane cristallisé, en présentant lui-même un certain effet photocatalytique, même faible par rapport à celui du TiO_2 cristallisé, ce qui est le cas de l'oxyde d'étain ou de l'oxyde de titane amorphe.

Une couche d'oxyde « mixte » combinant ainsi de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé à au moins un autre oxyde peut être intéressante sur le plan optique, tout particulièrement si l'autre ou les autres oxydes sont choisis d'indice inférieur à celui du TiO_2 : en abaissant l'indice de réfraction « global » du revêtement, on peut jouer sur la réflexion lumineuse du substrat muni du revêtement, notamment abaisser cette réflexion. C'est le cas si, par exemple, on choisit une couche en $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, dont un mode d'obtention est décrit dans le

brevet EP-0 465 309, ou en $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Il est nécessaire, bien sûr, que le revêtement contienne cependant une teneur en TiO_2 suffisante pour conserver une activité photocatalytique notable et que TiO_2 reste cristallisé. On considère, ainsi, qu'il est préférable que le revêtement contienne au moins 40% en poids, notamment au moins 50% en poids de TiO_2 par rapport au poids total d'oxyde(s) dans le revêtement.

Pour amplifier l'effet photocatalytique de l'oxyde de titane du revêtement selon l'invention, on peut tout d'abord augmenter la bande d'absorption du revêtement, en incorporant au revêtement d'autres particules notamment métalliques et à base de cadmium, d'étain, de tungstène, de zinc, de cérium, ou de zirconium, éventuellement dopés ainsi que des particules non métalliques.

On peut aussi augmenter le nombre de porteurs de charge par dopage du réseau cristallin de l'oxyde de titane, en y insérant au moins un des éléments métalliques suivants : niobium, tantale, fer, bismuth, cobalt, nickel, cuivre, ruthénium, cérium, molybdène.

De manière tout à fait surprenante, le revêtement présente en fait non pas une propriété mais deux, dès qu'il est exposé à un rayonnement adéquat comme dans le domaine du visible et/ou les ultraviolets, tel qu'un rayonnement solaire : par la présence d'oxyde de titane photocatalytique, comme déjà vu, il favorise la disparition progressive, au fur et à mesure de leur accumulation, de salissures d'origine organique, en provoquant leur dégradation par un processus d'oxydation radicalaire. Les salissures minérales ne sont, elles, pas dégradées par ce processus : elles restent donc sur la surface, et, à part certaines cristallisations, elles sont en partie facilement évacuées puisqu'elles n'ont plus de raison d'adhérer à la surface, les agents organiques collants étant dégradés par photocatalyse.

Mais le revêtement de l'invention, s'auto-nettoyant en permanence, présente également de préférence une surface extérieure à caractère hydrophile et/ou oléophile prononcé, ce qui induit trois effets très avantageux :

- un caractère hydrophile permet un mouillage parfait de l'eau qui peut se déposer sur le revêtement. Quand un phénomène de condensation de l'eau se produit, au lieu d'un dépôt de gouttelettes d'eau sous forme de buée gênant la visibilité, on a en fait un mince film continu d'eau qui se

forme à la surface du revêtement et qui est tout à fait transparent. Cet

effet « anti-buée » est notamment démontré par la mesure d'un angle de contact à l'eau inférieur à 5° après exposition à la lumière, et,

- après ruissellement d'eau, de pluie notamment, sur une surface non traitée par une couche photocatalytique, de nombreuses gouttes d'eau de pluie restent accrochées sur la surface et laissent, une fois évaporées, des traces inesthétiques et gênantes, d'origine principalement minérale. En effet, une surface exposée à l'air ambiant se recouvre rapidement d'une couche de salissure qui limite son mouillage par l'eau. Ces salissures viennent s'ajouter aux autres salissures, notamment minérales (cristallisations, ...) apportées par l'atmosphère dans laquelle baigne le vitrage. Dans le cas d'une surface photoréactive, ces salissures minérales ne sont pas directement dégradées par photocatalyse. En fait, elles sont en très grande partie éliminées grâce au caractère hydrophile induit par l'activité photocatalytique. Ce caractère hydrophile provoque en effet un étalement parfait des gouttes de pluie. Les traces d'évaporation ne sont donc plus présentes. De plus, les autres salissures minérales présentes sur la surface sont lavées, ou redissoutes dans le cas de cristallisation, par le film d'eau et donc en grande partie évacuées. On obtient un effet « anti-salissure minérale » notamment induit par la pluie,
- conjointement à un caractère hydrophile, le revêtement peut aussi présenter un caractère oléophile, permettant le « mouillage » des salissures organiques qui, comme pour l'eau, tendent alors à se déposer sur le revêtement sous forme d'un film continu moins visible que des « taches » bien localisées. On obtient ainsi un effet « anti-salissures organiques » qui s'opère en deux temps : dès qu'elle se dépose sur le revêtement, la salissure est déjà peu visible. Ensuite, progressivement, elle disparaît par dégradation radicalaire amorcée par photo-catalyse.

Le revêtement peut être choisi de surface plus ou moins lisse. Une certaine rugosité peut être recherchée :

- elle permet de développer une surface photocatalytique active plus grande et donc elle induit une plus grande activité photocatalytique,

- elle a une influence directe sur le mouillage. La rugosité exalte en effet les propriétés de mouillage. Une surface lisse hydrophile sera encore plus hydrophile une fois rendue rugueuse. On comprend par «rugosité» ici, aussi bien la rugosité de surface, que la rugosité induite par une porosité de la couche ou de la sous couche dans au moins une partie de son épaisseur.

Les effets précédents seront d'autant plus marqués que le revêtement est poreux et rugueux, d'où un effet superhydrophile des surfaces photoréactives rugueuses. Cependant, trop prononcée, la rugosité peut être pénalisante en favorisant l'incrustation, l'accumulation des salissures et/ou en faisant apparaître un niveau de flou inacceptable optiquement.

Il s'est ainsi avéré intéressant d'adapter le mode de dépôt des revêtements à base de TiO_2 de manière à ce qu'ils présentent une rugosité d'environ 2 à 20 nm, de préférence de 5 à 15 nm, cette rugosité étant évaluée par microscopie à force atomique, par mesure de la valeur de l'écart quadratique moyen (dit Root Mean Square ou RMS en anglais) sur une surface de 1 micromètre carré. Avec de telles rugosités, les revêtements présentent un caractère hydrophile se traduisant par un angle de contact à l'eau pouvant être inférieur à 1° . On a également constaté qu'il était avantageux de favoriser une certaine porosité dans l'épaisseur du revêtement. Ainsi, si le revêtement n'est constitué que de TiO_2 , il présente de préférence une porosité de l'ordre de 65 à 99%, notamment de 70 à 90%, la porosité étant définie ici de manière indirecte par le pourcentage de la densité théorique du TiO_2 , qui est d'environ 3,8.

L'épaisseur du revêtement selon l'invention est variable, elle est de préférence comprise entre 5 nm et 1 micron, de préférence entre 5 et 100 nm, notamment entre 10 et 80 nm, ou entre 15 et 50 nm. En fait, le choix de l'épaisseur peut dépendre de différents paramètres, notamment de l'application envisagée du substrat du type vitrage, ou encore de la taille des cristallites de TiO_2 dans le revêtement ou de la présence d'alcalins en forte proportion dans le substrat.

On peut aussi envisager un empilement de couches « anti-reflets » alternant des couches minces à haut et bas indices, le revêtement selon l'invention constituant la dernière couche de l'empilement. Dans ce cas, il est

préférable que le revêtement soit d'indice de réfraction relativement peu élevé, ce qui est le cas quand il est constitué d'un oxyde mixte de titane et de silicium.

La couche à fonction anti-statique et ou thermique (chauffante en la munissant d'amenées de courant, bas-émissive, anti-solaire, ...) peut notamment
 5 être choisie à base d'un matériau conducteur du type métal, comme l'argent, ou du type oxyde métallique dopé comme l'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO, l'oxyde d'étain dopé avec un halogène du type fluor $\text{SnO}_2\text{:F}$, ou avec de l'antimoine $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, ou de l'oxyde de zinc dopé à l'indium ZnO:In , au fluor ZnO:F , à l'aluminium ZnO:Al ou à l'étain ZnO:Sn . Il peut aussi s'agir d'oxydes métalliques
 10 sous-stoechiométriques en oxygène, comme SnO_{2-x} ou ZnO_{2x} avec $x < 2$.

La couche à fonction anti- statique a de préférence une valeur de résistance carrée de 20 à 1000 ohms/carré. On peut prévoir de la munir d'amenées de courant afin de la polariser (tensions d'alimentation par exemple
 15 comprises entre 5 et 100V). Cette polarisation contrôlée permet notamment de lutter contre le dépôt de poussières de taille de l'ordre du millimètre susceptibles de se déposer sur le revêtement, notamment des poussières sèches adhérentes que par effet électro-statique : en inversant brutalement la polarisation de la couche, on « éjecte » ces poussières.

La couche mince à fonction optique peut être choisie afin de diminuer la
 20 réflexion lumineuse et/ou rendre plus neutre la couleur en réflexion du substrat. Elle présente dans ce cas, de préférence, un indice de réfraction intermédiaire entre celui du revêtement et celui du substrat et une épaisseur optique appropriée, et peut être constituée d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes du type oxyde d'aluminium Al_2O_3 , oxyde d'étain SnO_2 , oxyde d'indium In_2O_3 , oxycarbure ou
 25 oxynitride de silicium. Pour obtenir une atténuation maximale de la couleur en réflexion, il est préférable que cette couche mince présente un indice de réfraction proche de la racine carrée du produit des carrés des indices de réfraction des deux matériaux qui l'encadrent, c'est-à-dire le substrat et le revêtement selon l'invention. Parallèlement, il est avantageux de choisir son épaisseur optique
 30 (c'est-à-dire le produit de son épaisseur géométrique et de son indice de réfraction) voisine de $\lambda/4$, λ étant approximativement la longueur d'onde moyenne dans le visible, notamment d'environ 500 à 550 nm.

La couche mince à fonction de barrière aux alcalins peut être notamment choisie à base d'oxyde, de nitrure, d'oxynitride ou d'oxycarbure de silicium, en

oxyde d'aluminium contenant du fluor $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{F}$, ou encore en nitrure d'aluminium ou encore à base de SnO_2 . En fait, elle s'est avérée utile quand le substrat est en verre, car la migration d'ions sodium dans le revêtement selon l'invention peut, dans certaines conditions, en altérer les propriétés photocatalytiques.

La nature du substrat ou de la sous-couche a en outre un intérêt supplémentaire : elle peut favoriser la cristallisation de la couche photocatalytique que l'on dépose, notamment dans le cas du dépôt CVD assisté par une source plasma, de préférence à pression réduite, voire de manière encore plus préférentielle à pression atmosphérique (appelée en anglais APPECVD (Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition))

Toutes ces couches minces optionnelles peuvent, de manière connue, être déposées par des techniques sous vide du type pulvérisation cathodique ou par d'autres techniques du type décomposition thermique telles que les pyrolyses en phase solide, liquide ou gazeuse. Chacune des couches prémentionnées peut cumuler plusieurs fonctions, mais on peut aussi les superposer.

L'invention a également pour objet les vitrages « anti-salissures » (salissures organiques et/ou minérales) et/ou « anti-buée », qu'ils soient monolithiques, multiples isolants du type double-vitrage ou feuilletés, et qui incorporent les substrats revêtus précédemment décrits.

L'invention vise donc la fabrication de produits verriers, céramiques ou vitro-céramiques, et tout particulièrement la fabrication de vitrages « auto- nettoyants ». Ceux-ci peuvent avantageusement être des vitrages de bâtiment, comme des double-vitrages (on peut alors disposer le revêtement « côté extérieur » et/ou « côté intérieur », c'est-à-dire en face 1 et/ou en face 4).

Cela s'avère tout particulièrement intéressant pour les vitrages peu accessibles au nettoyage et/ou qui ont besoin d'être nettoyés très fréquemment, comme des vitrages de toiture, des vitrages d'aéroports, ... Il peut aussi s'agir de vitrages pour véhicules où le maintien de la visibilité est un critère essentiel de sécurité. Ce revêtement peut ainsi être disposé sur des pare-brise, latéraux ou lunettes arrière de voiture, notamment sur la face des vitrages tournée vers l'intérieur de l'habitacle. Ce revêtement peut alors éviter la formation de buée, et/ou supprimer les traces de salissures du type trace de doigts, nicotine ou matériau organique du type plastifiant volatil « relargué » par le plastique habillant

l'intérieur de l'habitacle, notamment celui du tableau de bord (relargage connu parfois sous le terme anglais de « fogging »).

D'autres véhicules tels qu'avions ou trains peuvent aussi trouver intérêt à utiliser des vitrages munis du revêtement de l'invention.

5 Nombre d'autres applications sont possibles, notamment pour les verres d'aquarium, les vitrines de magasin, les serres, les vérandas, les verres utilisés dans l'ameublement intérieur ou le mobilier urbain, mais aussi les miroirs, les écrans de télévision, le domaine de la lunetterie ou tout matériau d'architecture du type matériau de façade, de bardage, de toiture tel que des tuiles

10 L'invention permet ainsi de fonctionnaliser ces produits connus, en leur conférant des propriétés anti-ultraviolet, anti-salissure, bactéricide, anti-reflet, anti-statique, anti-microorganisme, ...

 Une autre application intéressante du revêtement selon l'invention consiste à l'associer à un vitrage à absorption variable commandée électriquement du type
15 vitrage électrochrome, photovoltaïque, vitrage à cristaux liquides éventuellement avec colorant dichroïque, vitrage à système de particules suspendues, vitrage viologène... Tous ces vitrages étant constitués en général d'une pluralité de substrats transparents entre lesquels sont disposés les éléments « actifs », on peut alors avantageusement disposer le revêtement sur la face extérieure d'au
20 moins un de ces substrats.

 Notamment dans le cas d'un vitrage électrochrome, lorsque ce dernier est à l'état coloré, son absorption conduit à un certain échauffement en surface, ce qui, de fait, est susceptible d'accélérer la décomposition photocatalytique des substances carbonées se déposant sur le revêtement selon l'invention. Pour plus
25 de détails sur la structure d'un vitrage électrochrome, on se reportera avantageusement à la demande de brevet EP-A-0 575 207 décrivant un double vitrage feuilleté électrochrome, le revêtement selon l'invention pouvant, de préférence, être disposé en face 1.

 Ce revêtement d'oxyde métallique est donc réalisé à l'aide de la technique
30 dite APPECVD qui consiste au dépôt chimique en phase gazeuse, notamment à partir d'un mélange de gaz comprenant au moins un précurseur organométallique et/ou un halogénure métallique dudit oxyde métallique (oxyde de titane par exemple dans notre cas), le dépôt étant assisté par une source plasma.

Le matériau semi-conducteur photocatalytique choisi est de l'oxyde de titane. Il en existe d'autres qui peuvent être utilisés. On pourra se reporter au brevet de la demanderesse (FR2738813). Le matériau semi-conducteur peut être dopé (N, F, Pt, Pd, Métaux...) pour améliorer ses performances photocatalytiques ou adapter le gap optique et ainsi être adapté à différentes longueurs d'onde du spectre solaire (UV, visible).

Le mélange gazeux utilisé incorpore un précurseur organométallique et/ou un halogénure de métaux. Pour l'oxyde de titane, on peut citer TiCl_4 , TiPT , éthoxyde (butoxide....) de Ti, diisopropoxide bis(acétylacétonate) de Ti, Titanium (III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate).

Ce mélange gazeux peut incorporer également au moins un oxydant ou un mélange d'oxydants (air, O_2 , CO_2 , N_2O , organique : alcool, ester....) ou au moins un réducteur ou un mélange de réducteur (H_2 , hydrocarbures...) et le gaz vecteur utilisé est de l'air, l'azote, l'hélium ou l'argon ou un mélange de ces gaz. De préférence, il sera principalement constitué d'hélium et/ou d'azote et/ou d'argon.

Pour les dopants ou les dépôts mixtes, on peut utiliser les mêmes gammes de précurseurs (organométalliques / halogénures) pour les métaux. Pour le fluor, on utilisera par exemple l'acide trifluoroacétique (TFA), le HF, NF_3 ... Pour l'azote, on peut utiliser NH_3 ou des amines (primaires, secondaires ou tertiaires). On peut aussi utiliser des précurseur contenant à la fois le titane et le dopant (par ex : Tétrakisdiethylamino titane, Tétrakisdimethylamino titane ou tetrachlorodiamminotitanium...)

Le mélange gazeux réactionnel est alors dissocié, par une source plasma, soit directement au sein du plasma, soit de manière déportée, soufflée (de manière indirecte). L'oxyde métallique à propriété photocatalytique se dépose de manière continue et uniforme en au moins une partie de l'une au moins des faces du substrat. Le substrat et la zone de dépôt incorporant la source plasma ayant un déplacement relatif.

Il peut être intéressant, par ailleurs, de déposer le revêtement non pas en une seule fois, mais par au moins deux étapes successives, ce qui semble favoriser la cristallisation de l'oxyde de titane sur toute l'épaisseur du revêtement lorsqu'on le choisit relativement épais.

De même, il est peut être intéressant de faire subir au revêtement à propriété photo-catalytique, un traitement thermique post-dépôt, une fois le TiO_2

formé, afin d'améliorer son taux de cristallisation. La température de traitement choisie peut en outre permettre de mieux contrôler le taux de cristallisation et la nature cristalline, anatase et/ou rutil, de l'oxyde.

5 Le procédé de dépôt objet de l'invention est intéressant car la source de plasma peut être suffisante pour apporter l'énergie thermique (sans à avoir à chauffer le substrat) suffisante à l'obtention des propriétés cristallographiques désirées au niveau de l'oxyde métallique déposé, sensiblement inférieure à 300 °C pour un substrat verrier, sensiblement inférieure à 130 °C pour un substrat en matière plastique (par exemple en PMMA, polycarbonate)

10 Cependant, dans le cas d'un substrat de verre sodo-calcique, des recuissons multiples et prolongées peuvent favoriser une atténuation de l'activité photocatalytique à cause d'une trop grande migration des alcalins du substrat vers la couche photoréactive. L'utilisation d'une couche barrière entre le substrat, s'il est en verre standard, et le revêtement, ou le choix d'un substrat de verre de
15 composition adéquate, ou encore le choix d'un verre sodo-calcique dont la surface est désalcalinisée, permettent de s'affranchir de ce risque.

A titre d'exemple on utilise un substrat verrier transparent, clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur. Il va de soi que l'invention n'est pas limitée à ce type spécifique de verre. Le verre peut en outre ne pas être plan, mais bombé.

formé, afin d'améliorer son taux de cristallisation. La température de traitement choisie peut en outre permettre de mieux contrôler le taux de cristallisation et la nature cristalline, anatase et/ou rutil, de l'oxyde.

5 Le procédé de dépôt objet de l'invention est intéressant car la source de plasma peut être suffisante pour apporter l'énergie thermique (sans à avoir à chauffer le substrat) suffisante à l'obtention des propriétés cristallographiques désirées au niveau de l'oxyde métallique déposé, sensiblement inférieure à 300 °C pour un substrat verrier, sensiblement inférieure à 130 °C pour un substrat en matière plastique (par exemple en PMMA, polycarbonate)

10 Cependant, dans le cas d'un substrat de verre sodo-calcique, des recuissons multiples et prolongées peuvent favoriser une atténuation de l'activité photocatalytique à cause d'une trop grande migration des alcalins du substrat vers la couche photoréactive. L'utilisation d'une couche barrière entre le substrat, s'il est en verre standard, et le revêtement, ou le choix d'un substrat de verre de
15 composition adéquate, ou encore le choix d'un verre sodo-calcique dont la surface est désalcalinisée, permettent de s'affranchir de ce risque.

Selon une variante de l'invention, le revêtement comprend des additifs aptes à étendre le phénomène photocatalytique dû à l'oxyde de titane, en évitant la recombinaison des porteurs de charge dans le matériau.

20 A titre d'exemple on utilise un substrat verrier transparent, clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur. Il va de soi que l'invention n'est pas limitée à ce type spécifique de verre. Le verre peut en outre ne pas être plan, mais bombé.

REVENDICATIONS

1- Procédé de dépôt sur un substrat d'un revêtement à base de matériaux semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques, notamment d'oxyde de titane, qui sont aptes, sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate, à initier des réactions radicalaires provoquant l'oxydation de produits organiques de manière à conférer des propriétés photocatalytiques audit revêtement, caractérisé en ce qu'on dépose le revêtement à propriété photocatalytique par dépôt chimique en phase gazeuse, notamment à partir d'un mélange de gaz comprenant au moins un précurseur organométallique et/ou un halogénure métallique dudit oxyde métallique, le dépôt étant assisté par une source plasma.

2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on injecte, parallèlement au mélange contenant le précurseur, au moins un gaz vecteur ou un mélange de gaz vecteurs choisi parmi l'air, l'azote, l'hélium, l'argon.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on incorpore au mélange de gaz un agent oxydant ou un mélange d'agents oxydants.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on incorpore au mélange de gaz un agent réducteur ou un mélange d'agents réducteurs.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la phase de réaction et de dépôt s'effectue à pression réduite.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la phase de réaction et de dépôt s'effectue à pression atmosphérique.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on dépose préalablement au revêtement à propriété photocatalytique au moins une sous couche permettant d'apporter une autre fonctionnalité audit revêtement à propriété photocatalytique et/ou de renforcer lesdites propriétés dudit revêtement.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on incorpore au mélange gazeux comprenant au moins le précurseur organométallique et/ou un halogénure métallique dudit oxyde métallique, au moins un autre type de matériau minéral, notamment sous forme d'un oxyde amorphe ou partiellement cristallisé, par exemple un oxyde de silicium (ou mélange d'oxydes), de titane, d'étain, de zirconium, d'aluminium, de vanadium,

d'antimoine, de zinc, de nickel, de cobalt, éventuellement sous forme mixtes ou dopés .

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on réalise le dépôt du revêtement à propriété photocatalytique sur le substrat au sein même de la décharge de plasma.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on réalise le dépôt du revêtement à propriété photocatalytique sur le substrat hors de la décharge de plasma.

11 - Substrat à base verrière, céramique ou vitro-céramique, ou plastique muni sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un revêtement à propriété photo-catalytique comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxyde de titane cristallisé est sous forme anatase, sous forme rutile, sous forme de brookite, ou sous forme d'un mélange d'anatase, de rutile, de brookite.

12 - Substrat selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'oxyde de titane cristallisé est sous forme de cristallites de taille moyenne comprise entre 0,5 et 60 nm, de préférence 1 à 50.

13 - Substrat selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que le revêtement comporte également un matériau minéral, notamment sous forme d'un oxyde ou mélange d'oxydes amorphe ou partiellement cristallisé du type oxyde de silicium, oxyde de titane, oxyde d'étain, oxyde de zirconium, oxyde d'aluminium, oxyde de vanadium, oxyde d'antimoine, oxyde de zinc, oxyde de tungstène, oxyde de cobalt, oxyde de nickel.

14 - Substrat selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que le revêtement comprend des additifs aptes à étendre le phénomène photocatalytique dû à l'oxyde de titane, notamment en augmentant la bande d'absorption du revêtement et/ou en augmentant le nombre de porteurs de charges par dopage du réseau cristallin de l'oxyde ou par dopage de surface du revêtement et/ou en augmentant rendement et cinétique des réactions photocatalytiques, ou en évitant la recombinaison des porteurs de charge dans le matériau, en recouvrant au moins une partie du revêtement par un catalyseur.

15 - Substrat selon la revendication 14, caractérisé en ce que le réseau cristallin de l'oxyde de titane est dopé, notamment par au moins un des éléments métalliques ou non métalliques.

5 16 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 15, caractérisé en ce que l'épaisseur du revêtement est compris entre 5 nm et 1 micron, de préférence de 5 à 100 nm.

17 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 16, caractérisé en ce que l'activité photocatalytique du revêtement est d'au moins $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ mesurée à l'aide du test TAS.

10 18 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 17, caractérisé en ce que la rugosité RMS du revêtement photocatalytique est comprise entre 2 et 20 nm, notamment entre 5 et 20 nm.

15 19 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 18, caractérisé en ce que la réflexion lumineuse du revêtement photocatalytique est inférieure à 30 %, de préférence inférieure ou égale à 20 % avec une couleur neutre.

20 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 18, caractérisé en ce que l'absorption du revêtement photocatalytique est inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5 %.

20 21 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 19, caractérisé en ce qu'il est disposé sous le revêtement à propriété photocatalytique au moins une couche mince à fonction anti-statique, thermique, optique, ou faisant barrière à la migration des alcalins provenant du substrat.

25 22 - Substrat selon la revendication 21, caractérisé en ce que la couche mince à fonction anti-statique, éventuellement à polarisation contrôlée, et/ou thermique et/ou optique est à base de matériau conducteur du type métal ou du type oxyde métallique dopé tel que ITO, $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, $\text{SnO}_2\text{:F}$, ZnO:In , ZnO:F , ZnO:Al , ZnO:Sn ou oxyde métallique sous-stoechiométrique en oxygène comme SnO_{2-x} ou ZnO_{2-x} avec $x < 2$.

30 23 - Substrat selon la revendication 21, caractérisé en ce que la couche mince à fonction optique est à base d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes dont l'indice de réfraction est intermédiaire entre celui du revêtement et celui du substrat, notamment choisi(s) parmi les oxydes suivants : Al_2O_3 , SnO_2 , In_2O_3 , oxycarbure ou oxynitrure de silicium, ou d'oxydes mixtes à base d'un mélange de matériau à haut indice de réfraction avec un matériau à bas indice de réfraction.

24 - Substrat selon la revendication 21, caractérisé en ce que la couche mince à fonction de barrière aux alcalins est à base d'oxyde, de nitrure, d'oxynitrure ou d'oxycarbure de silicium, d' Al_2O_3 :F ou de nitrure d'aluminium, de SnO_2 .

5 25 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 24, caractérisé en ce que le substrat est transparent, plat ou bombé.

26 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 24, caractérisé en ce que le substrat est un substrat verrier.

10 27 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 24, caractérisé en ce que le substrat est à un substrat à base de polymère, notamment PMMA, de polycarbonate

15 28 - Vitrage « anti-salissures et/ou anti-buée », monolithique, multiple du type double-vitrage ou feuilleté incorporant un substrat selon l'une quelconque des revendications 11 à 28 en vue de la fabrication d'un vitrage auto-nettoyants», anti-buée et/ou anti-salissures, du type salissures organiques et/ou minérales, notamment des vitrages pour le bâtiment du type double-vitrage, des vitrages pour véhicules du type pare-brise, lunette arrière ou latéraux d'automobile, trains, avions, ou vitrages utilitaires comme des verres d'aquarium, de vitrines, de serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain, ou des miroirs, écrans de télévision, 20 vitrages à absorption variable commandée électriquement, de cellules photovoltaïques.

24 - Substrat selon la revendication 21, caractérisé en ce que la couche mince à fonction de barrière aux alcalins est à base d'oxyde, de nitrure, d'oxynitrure ou d'oxycarbure de silicium, d' Al_2O_3 :F ou de nitrure d'aluminium, de SnO_2 .

5 25 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 24, caractérisé en ce que le substrat est transparent, plat ou bombé.

26 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 24, caractérisé en ce que le substrat est un substrat verrier.

10 27 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 24, caractérisé en ce que le substrat est à un substrat à base de polymère, notamment PMMA, de polycarbonate

28 - Vitrage « anti-salissures et/ou anti-buée », monolithique, multiple du type double-vitrage ou feuilleté incorporant un substrat selon l'une quelconque des revendications 11 à 27 en vue de la fabrication d'un vitrage auto-nettoyants», anti-
 15 buée et/ou anti-salissures, du type salissures organiques et/ou minérales, notamment des vitrages pour le bâtiment du type double-vitrage, des vitrages pour véhicules du type pare-brise, lunette arrière ou latéraux d'automobile, trains, avions, ou vitrages utilitaires comme des verres d'aquarium, de vitrines, de serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain, ou des miroirs, écrans de télévision,
 20 vitrages à absorption variable commandée électriquement, de cellules photovoltaïques.

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1./1..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

| | | | |
|--|-----------------------------|-------------------|--------------------|
| Vos références pour ce dossier (facultatif) | | GB2 2003055 FR | |
| N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL | | 03/07948 | |
| TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE DEPOT D'OXYDE DE TITANE PAR SOUCE PLASME | | | |
| LE(S) DEMANDEUR(S) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE 18 AVENUE D'ALSACE 92400 COURBEVOIE | | | |
| DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages). | | | |
| Nom | | DURANDEAU | |
| Prénoms | | ANNE | |
| Adresse | Rue | 28 RUE PETRELLE | |
| | Code postal et ville | 75009 | PARIS |
| Société d'appartenance (facultatif) | | | |
| Nom | | DURAN | |
| Prénoms | | MAXIME | |
| Adresse | Rue | 77 RUE DE LA MARE | |
| | Code postal et ville | 75020 | PARIS |
| Société d'appartenance (facultatif) | | | |
| Nom | | VICTOR | |
| Prénoms | | CORINNE | |
| Adresse | Rue | 85 RUE PASTEUR | |
| | Code postal et ville | 95320 | SAINT LEU LA FORET |
| Société d'appartenance (facultatif) | | | |
| DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 15 septembre 2003 SAINT-GOBAIN RECHERCHE Pouvoir 422-5/S.006 (BOURGEOIS Georges) | | | |

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.